

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-031309

(43)Date of publication of application : 12.02.1991

(51)Int.Cl.

C08F220/22
C08F220/22
C08F220/30
G02B 1/04
// C09J 4/02

(21)Application number : 01-164798

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 27.06.1989

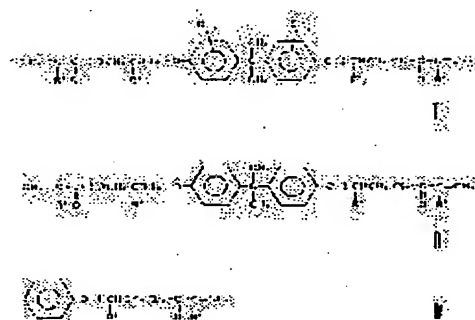
(72)Inventor : KODERA KOHEI
TAKAGI KOJI
IKETANI SHINICHI

(54) COMPOSITION FOR PREPARING RESIN HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition for adhesive or sealing agent containing a halogenated aromatic ring-containing (meth)acrylate, aromatic ring-containing polyvalent (meth)acrylate and aromatic ring-containing monovalent (meth)acrylate at a specific ratio and free from deterioration of transparency by the change with the lapse of time.

CONSTITUTION: Then aimed composition containing (A) 40-60wt.% (meth)acrylate (e.g. a compound expressed by formula I) having a halogenated aromatic ring, (B) 5-35wt.% polyvalent (meth)acrylate (e.g. compound expressed by formula II) having an aromatic ring and (C) 15-35wt.% monovalent (meth)acrylate (e.g. compound expressed by formula III) having an aromatic ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-31309

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)2月12日
 C 08 F 220/22 MMS A 8620-4 J
 220/30 MMV B 8620-4 J
 G 02 B 1/04 MMN 8620-4 J
 // C 09 J 4/02 JBL 7102-2 H
 8620-4 J
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率樹脂作製用組成物

⑮ 特 願 平1-164798

⑯ 出 願 平1(1989)6月27日

⑰ 発 明 者 小 寺 孝 兵 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑰ 発 明 者 高 木 光 司 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑰ 発 明 者 池 谷 晋 一 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑰ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
 ⑰ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率樹脂作製用組成物

2. 特許請求の範囲

1 モノマーとして、下記(A)、(B)、(C)の3タイプのモノマーを、これら三者の合計に対し下記の割合でそれぞれ含む配合組成のものを用いられている高屈折率樹脂作製用組成物。

(A) ハロゲン化した芳香環を有する(メタ)アクリレート40～60重量%

(B) 芳香環を有する多価(メタ)アクリレート5～35重量%

(C) 芳香環を有する一価の(メタ)アクリレート15～35重量%

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、光ファイバーのコア材、光ファイバー接続用の接着剤、光学ガラス用の接着剤、光学レンズ、フォトダイオード等の透明性を必要とするものの封止剤等に応用することのできる高屈

折率樹脂作製用組成物に関する。

(従来の技術)

光学測定やセンシング等に使される光学機器の内部において、たとえば、外部光学系からの光を受光素子に導いたり、発光素子から発した光を外部光学系に導いたりするために、光回路板(平面光導波路)が用いられている。

この光回路板としては、従来から半導体結晶、誘電体結晶、ガラス、プラスチック等の材料を用いたものが種々提案されている。

プラスチック樹脂を用いた光回路板の製造方法としては、金型にプラスチック樹脂を流し込んで導波部または格子部を凹形に刻んだ樹脂基板を作製し、この樹脂基板の前記導波部または格子部に高屈折率のプラスチック樹脂を流し込み樹脂基板からはみ出した樹脂部分を削り取ることにより導波路を作成する方法(特開昭63-139304号公報)がある。

この光回路板の基板を形成する材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が

挙げられる。コアを形成する材料としては、①高い屈折率を持つ、②経時変化による透明性の劣化が少ない、③他の樹脂との密着性が高い、といった3つの特性を兼ね備えた樹脂が好ましい。

(発明が解決しようとする課題)

従来、高屈折率を得るためのモノマーとして、ベンゼン環を含有するモノマーやハロゲン(フッ素を除く)を含有するモノマーを用いる場合があった。単一モノマーの場合、ベンゼン含有モノマーのみでは屈折率が不足し、またハロゲン含有モノマーのみでは他の樹脂や基板との密着性が悪く、さらに固体モノマーでは取り扱いが困難であった。この単一モノマーの欠点を補うためにベンゼン含有モノマーとハロゲン含有モノマーを混合することが行われるが、この場合も、高温高湿下で白濁してしまい、実用にならないといった欠点を有していた。

この発明は、①高い屈折率($n_D^{25} = 1.57$ 以上)を持つ、②経時変化による透明性の劣化が少ない、③他の樹脂との密着性が高い、といった3

つの特性を兼ね備えた樹脂を得るための高屈折率樹脂作製用組成物を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

この発明の高屈折率樹脂作製用組成物は、上記の課題を解決するために、モノマーとして、下記(A)、(B)、(C)の3タイプのモノマーを、これら三者の合計に対し下記の割合でそれぞれ含む。

(A) ハロゲン化した芳香環を有する(メタ)アクリレート40~60重量%

(B) 芳香環を有する多価(メタ)アクリレート5~35重量%

(C) 芳香環を有する一価の(メタ)アクリレート15~35重量%

この発明で用いるモノマー(A)は、高屈折率付与を主目的とするモノマーであり、ハロゲン化した芳香環を有する(メタ)アクリレートである。このような(メタ)アクリレートとしては、たとえば、後記構造式(A1)および(A2)で表される化合物のうちの1つまたは2つ以上が好ま

しい。後記構造式(A1)で表される(メタ)アクリレートは、ビスフェノールAを主骨格とし、その2つのベンゼン環を臭素化したもので、ベンゼン環の側鎖に、繰り返し単位数が側鎖1つ当たり0~3であるエチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドを有する、(メタ)アクリレートである。後記構造式(A2)で表される(メタ)アクリレートは、フェノールを主骨格とし、そのベンゼン環を臭素化したもので、ベンゼン環の側鎖に、繰り返し単位数が0~3であるエチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドを有する、(メタ)アクリレートである。前記のエチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドの繰り返し単位数が側鎖1つ当たり3を超えると、密着力の低下、屈折率の低下を招くため、上記の主目的のためのモノマーとしては、不適当である。また、モノマー(A)の配合割合は、モノマー全体に対して40~60重量%であることが必要である。40重量%未満であると屈折率が低くなり、60重量%を超えると密着力が低下し、

上記主目的を達することができない。上記主目的のためには、モノマー(A)として、臭素化された芳香環を有する(メタ)アクリレートが適当であるが、臭素以外のハロゲン(ただし、フッ素を除く)で水素原子を置換した芳香環を有するものであってもよい。

この発明で用いるモノマー(B)は、高次マトリックスを形成させることを主目的とするモノマーであり、芳香環を有する多価(メタ)アクリレートである。このような(メタ)アクリレートとしては、たとえば、ビスフェノールAを主骨格として持つ多価(メタ)アクリレート、または、多価エポキシ(メタ)アクリレートが適当であり、後記構造式(B1)で表される化合物のうちの1つまたは2つ以上が好ましい。後記構造式(B1)で表される(メタ)アクリレートは、ビスフェノールAを主骨格として持ち、ビスフェノールA骨格の側鎖に、繰り返し単位数が側鎖1つ当たり0~3であるエチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドを有する、2価の(メタ)ア

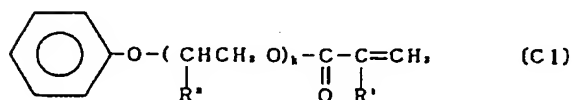
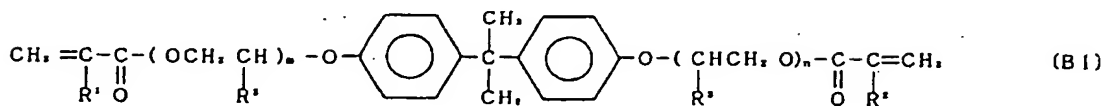
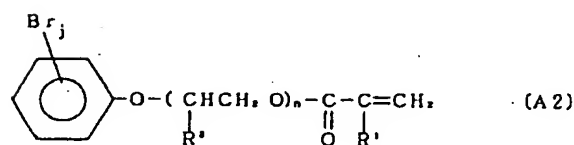
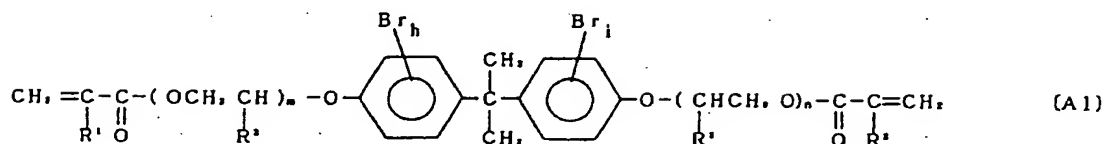
リレートである。エチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドの繰り返し単位数が側鎖1つ当たり3を超えるとモノマー配合液が非常に高粘度になり実用性を欠く。また、モノマー(B)の配合割合は、モノマー全体に対して5～35重量%であることが必要である。5重量%未満であると密着力の低下が、35重量%を超えると高温高湿下での白濁が、それぞれ顕著である。

この発明で用いるモノマー(C)は、配合したモノマーの粘度を低減させることを主目的とするモノマーであり、芳香環を有する一価の(メタ)アクリレートである。このような(メタ)アクリレートとしては、低分子量のものが適当であり、たとえば、後記構造式(C1)で表される化合物のうちの1つまたは2つ以上が好ましい。後記構造式(C1)で表される(メタ)アクリレートは、ベンゼン環の側鎖に、繰り返し単位数が0～2であるエチレンオキシドまたはヒドロキシエチレンオキシドを有する、1価の(メタ)アクリレートである。この繰り返し単位数が2を超えると、

粘度が高くなり、希釈効果が薄れ、密着力の低下、屈折率の低下、高温高湿下での白濁等が考えられ、好ましくない。また、モノマー(C)の配合割合は、モノマー全体に対して15～35重量%であることが必要である。15重量%未満であると、モノマー配合物が高粘度になり、35重量%を超えると屈折率の低下を招く。

上記のモノマー(A)、(B)、(C)は、ベンゼン環以外の芳香環を含むものであってもかまわない。

上記の各タイプのモノマーは、主目的毎に1種類である必要はなく、主目的毎に複数種類のモノマーを用いてもよい。



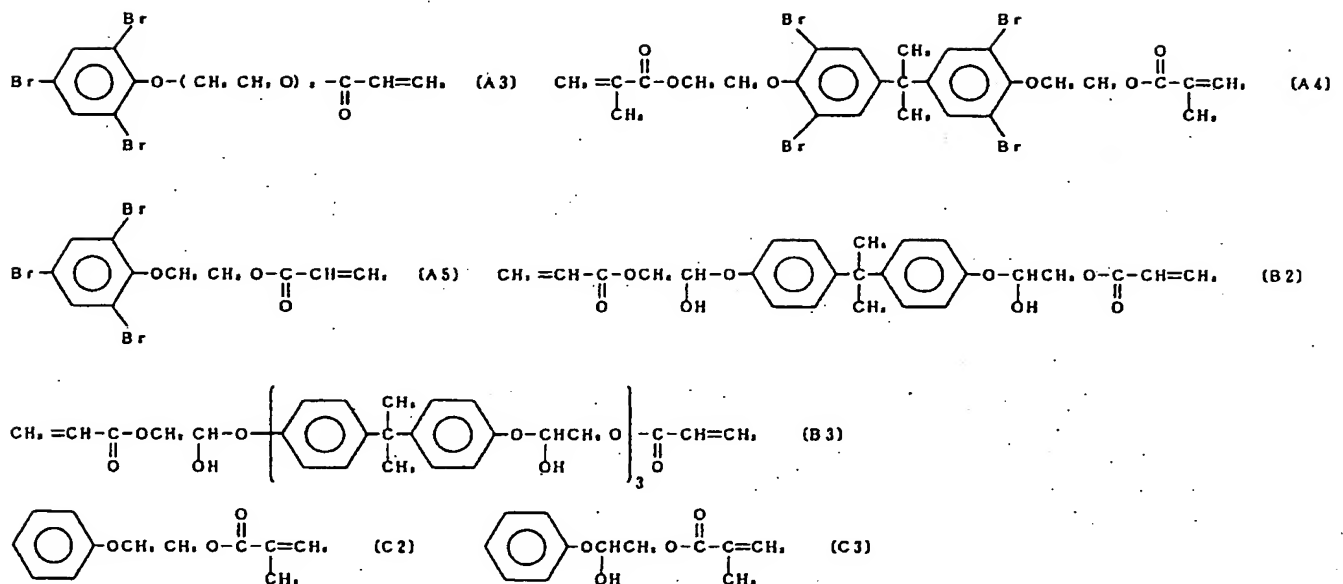
上記の式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれHまたは CH_3 、 R^3 はそれぞれHまたはOH、 m 、 n はそれぞれ0～3、 h 、 i はそれぞれ1～2、 j は1～3、 k は0～2を表す

樹脂硬化の方法としては、たとえば、光重合法が用いられる。その場合には、光重合開始剤が配合される。このような光重合開始剤としては、特に制限を受けないが、硬化後の着色が少ないので、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系のものが好ましく、その添加量は、モノマー全体を100重量%とした時の0.5～5重量%が好ましい。光の照射方法としては、特に制限を受けず、通常の超高圧水銀灯等を用いる方法でよい。

配合の方法に関しては、特に制限はないが、均一になることが重要である。

(実施例)

以下に、この発明の具体的な実施例、比較例、および従来例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されない。実施例、比較例、および従来例で用いたモノマーの構造式を次のページに示した。



なお、前のページに構造式を示したモノマー（A3）、（A4）、および（A5）は、高屈折率付与を主目的とするモノマーであり、モノマー（B2）および（B3）は、高次マトリックスを形成させることを主目的とするモノマーであり、モノマー（C2）および（C3）は、希釈を主目的とするモノマーである。

—実施例1—

第1表に示したような配合組成になるようにモノマーを配合した。

このモノマー配合物に、光重合開始剤として、ダロキュア1116（チバガイギー社製）を、モノマー配合物全体に対して1重量%添加して、高屈折率樹脂作製用組成物とした。第1図にみるように、あらかじめレーザー加工により穴をあけた後、2-メチルテンベンからなる基板2上に密着させておいたシリコンゴム製スペーサー（厚み1mm）3の穴に、気泡が入らないように上記高屈折率樹脂作製用組成物1を注型し、25μm厚のPETフィルム4でカバーした。これに矢印5の方向

から、4mW/cm²の強度で、5000mJ/cm²の光量のUV光（波長325nm）を照射して、高屈折率樹脂作製用組成物1を硬化させた。

—実施例2～6—

実施例1において、モノマー配合物の組成を第1表のごとく変えた以外は、実施例1と同様にし、モノマーを配合し、光重合開始剤を添加して、高屈折率樹脂作製用組成物1を硬化させた。

—比較例1～8—

実施例1において、第1表のごとく、この発明の範囲をはずれる配合組成でモノマーを配合した以外は、実施例1と同様にし、モノマーを配合し、光重合開始剤を添加して、高屈折率樹脂作製用組成物1を硬化させた。

—従来例1—

高屈折率樹脂を作製するために従来から用いられている、第1表のモノマー配合物に、実施例1と同様にし、光重合開始剤を添加して、高屈折率樹脂作製用組成物1を硬化させた。

上記の実施例、比較例、および従来例で得られ

たモノマー配合物または硬化物について、以下の様な性能試験を行った。

(1)モノマー配合物の粘度試験

E型粘度計を用いて、そのローターの回転数を100または50rpmにして、25℃で、モノマー配合物の粘度を測定した。

(2)煮沸後の透明度（白濁度）試験

粒径0.3μmのアルミナ粉末を研磨材として、硬化物の表面をバフ研磨して、硬化物の表面を均一にした。この試験片を20mm×20mmの大きさに切り出し、沸騰水中へ30分間浸漬した後、流水で急冷し、艶のない黒色の紙の上で透明度を目視により1～5の5段階で評価した（ただし、数字が大きい程、透明度が高い）。

(3)硬化物の密着強度試験

1mm厚のシリコンゴム製スペーサー3に直径2mmの穴をあけたことと、基板2としてアクリル板を用いたこと以外は、上記実施例1に示した方法と同様の方法により、高屈折率樹脂作製用組成物1を硬化させた。硬化後、PETフィルム4とシ

リコンゴム製スペーサー3を取り除き、硬化物の密着強度をプッシュプル（Push-Pull）ゲージにより測定した。

(4)硬化物の屈折率

上記実施例1に示した方法により作製した硬化物を、10mm×20mmの大きさに切り出し、その小口の面を粒径0.3μmのアルミナ粉末でバフ研磨し、アッベ式屈折率計を用いて硬化物の屈折率（n_D²⁰）を測定した。

以上の結果を第1表に示した。

第 1 表

	高屈折率樹脂作製用組成物のモノマーの配合組成 (重量%)							モノマー配合物の粘度 (cps)	硬化物の性能		
	モノマー (A 3)	モノマー (A 4)	モノマー (A 5)	モノマー (B 2)	モノマー (B 3)	モノマー (C 2)	モノマー (C 3)		透明度	密着強度 (kg/cm ²)	屈折率
実施例 1	35	15	—	10	10	30	—	400	3	95	1.581
実施例 2	50	—	—	20	—	15	15	210	4	235	1.577
実施例 3	35	15	—	20	—	20	10	275	5	145	1.582
実施例 4	42.5	7.5	—	25	—	15	10	700	5	260	1.581
実施例 5	45	5	—	30	—	20	—	720	5	80	1.582
実施例 6	—	15	35	10	10	30	—	500	3	95	1.582
比較例 1	100	—	—	—	—	—	—	ペースト状	1	125*	1.627
比較例 2	—	100	—	—	—	—	—	固体	1	55*	1.623
比較例 3	—	—	—	100	—	—	—	100万	2	70*	1.567
比較例 4	—	—	—	—	—	100	—	4	4	75	1.560
比較例 5	—	—	—	—	—	—	100	180	1	310	1.550
比較例 6	—	30	—	30	—	40	—	410	2	60	1.576
比較例 7	50	15	—	5	—	20	10	90	1	90	1.584
比較例 8	20	20	—	40	—	20	—	2500	1	65	1.579
従来例 1	—	50	—	—	—	—	50	250	1	80	1.586

* 測定できるように (C 2) でカット
(A 3)・(A 4)・または (B 2) / (C 2) = 3 / 1

第 1 表にみるように、この発明の配合組成でモノマーを配合した高屈折率樹脂作製用組成物を硬化させて得られる樹脂は、①高い屈折率 ($n_D^{20} = 1.57$ 以上) を持つ、②経時変化による透明性の劣化が少ない、③他の樹脂との密着性が高い、といった 3 つの特性を兼ね備えた優れた樹脂であることがわかる。

また、この発明の配合組成からはずれる配合組成でモノマーを配合したものから得られる樹脂は、上記の特性のうちの少なくとも 1 つ以上を欠いたものであることがわかる。

(発明の効果)

この発明の高屈折率樹脂作製用組成物は、上記特定のモノマーを上記特定の配合組成で配合したものである。したがって、この発明の組成物を硬化させることにより、①高い屈折率 ($n_D^{20} = 1.57$ 以上) を持つ、②経時変化による透明性の劣化が少ない、③他の樹脂との密着性が高い、といった 3 つの特性を兼ね備えた優れた樹脂を生成させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明にかかる高屈折率樹脂作製用組成物を光硬化させる一例を模式的に表す説明図である。

1 … 高屈折率樹脂作製用組成物

代理人 弁理士 松 本 武 彦

第 1 図

